

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11162479 A**

(43) Date of publication of application: **18 . 06 . 99**

(51) Int. Cl

H01M 8/02
H01M 8/10

(21) Application number: **09332129**

(22) Date of filing: **02 . 12 . 97**

(71) Applicant: **ASAHI GLASS CO LTD**

(72) Inventor: **YOSHITAKE MASARU**
YANAGISAWA EIJI
YOSHIDA NAOKI
KATSUTA HIROMI
KUNIHARA YASUHIRO

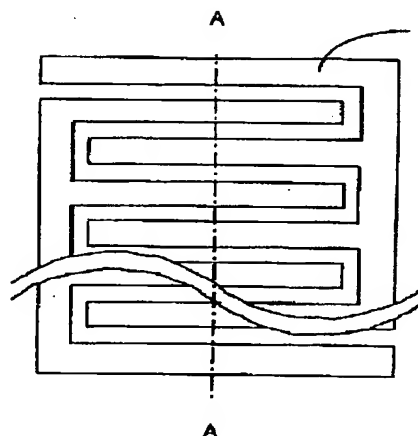
(54) SOLID POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve airtightness, forming workability, conducting performance, and cost by using a separator prepared by forming a metal film containing dispersed conductive ceramics whose resistivity is the specified value or less on the surface of a substrate made of stainless steel or metal containing the specified weight percent or more of at least one metal selected from aluminum and titanium.

SOLUTION: A separator for constituting a solid polymer electrolyte fuel cell is prepared by forming a metal film containing dispersed conductive ceramics on the surface of a substrate 1 made of stainless steel or metal containing 80 wt.% or more at least one metal selected from aluminum and titanium. The resistivity of the conductive ceramics is $3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ or less. The conductive ceramics has high corrosion resistance even when exposed to steam atmosphere in the operation temperature range of the fuel cell, the separator is hardly corroded, and the fuel cell is stably operated for a long time.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-162479

(43)公開日 平成11年(1999) 6月18日

(51)Int.Cl.⁸

H 0 1 M 8/02
8/10

識別記号

F I

H 0 1 M 8/02
8/10

B

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平9-332129

(22)出願日

平成9年(1997)12月2日

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 吉武 優

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72)発明者 柳沢 栄治

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72)発明者 吉田 直樹

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(74)代理人 弁理士 泉名 謙治 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体高分子電解質型燃料電池

(57)【要約】

【課題】形状安定性、気密性に優れ、安定な導電性能を維持でき、成形加工が容易な低コストのセパレータが使用されている固体高分子電解質型燃料電池の提供。

【解決手段】ステンレス鋼、または、アルミニウムとチタンから選ばれる1種以上を80重量%以上含む金属、からなる基体表面に抵抗率 $3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である導電性セラミックスを分散して含む金属皮膜が形成されているセパレータを使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ステンレス鋼、または、アルミニウムとチタンとから選ばれる 1 種以上を 80 重量%以上含む金属、からなる基体の表面に、導電性セラミックスを分散して含む金属皮膜が形成されているセパレータが使用され、該導電性セラミックスの抵抗率が $3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項 2】 上記導電性セラミックスが、金属のホウ化物、炭化物、窒化物、ケイ化物またはリン化物である請求項 1 記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項 3】 上記導電性セラミックスが炭化チタン、ホウ化チタン、窒化チタン、ケイ化タングステンまたは窒化タンタルである請求項 1 記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項 4】 金属皮膜が、白金族元素、金、銀、銅、ニッケルおよびタングステンから選ばれる 1 種以上の金属を含む請求項 1、2 または 3 記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項 5】 ステンレス鋼、または、アルミニウムとチタンとから選ばれる 1 種以上を 80 重量%以上含む金属、からなる基体表面に、希土類元素、5 族元素、6 族元素、ジルコニウム、ハフニウム、鉄、コバルト、ニッケルおよびパラジウムから選ばれる 1 種以上の元素のホウ化物、炭化物、窒化物、ケイ化物またはリン化物であり、抵抗率が $3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である化合物を含む皮膜が形成されているセパレータが使用されていることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、固体高分子電解質型燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 固体高分子電解質型の水素-酸素燃料電池は、その出力特性が優れることから、自動車への適用などが期待されている。上記燃料電池の実用化に向け、燃料利用率および空気利用率の高い運転条件でも高いエネルギー効率、高出力密度が長期間安定に得られる燃料電池セルの開発が要求されている。

【0003】 固体高分子電解質型燃料電池は、一般に、発電用電極の対向面間に電解質を接合した複数の接合体と、対をなす発電用電極に燃料および酸化剤を供給するための流体通路を形成する複数のセパレータとを交互に配置し、これら全体を締付けて一体化した構成となっている。上記セパレータは複数の単電池を積層する場合の燃料極のガスと空気極のガスの混合を防止するための単電池間の仕切り板として用いられる。

【0004】 したがって、セパレータには、ガス透過性が小さいこと、軽量であること、燃料電池を動作させる室温から 150℃ 近傍までの温度範囲で、水蒸気雰囲気

中に曝された場合の耐食性および耐酸化性に優れ長期間安定に良好な導電性を有すること、機械加工できることなどの特性が要求される。

【0005】 従来のセパレータ材料としては人造黒鉛、ガラス状炭素などの炭素系材料が知られているが、炭素系材料は韌性に乏しく脆いため、機械的衝撃、振動、圧縮応力以外の応力が存在する条件下でセパレータとして使用した場合、以下のような問題が生じる。

【0006】 すなわち、セパレータ自体が破壊されて形状を維持できない、亀裂が生じ気密性を維持できない、機械的な成形加工が金属材料に比べて困難で加工コストが高い、リサイクルしにくい、セパレータを原料から製造する際に要するエネルギー消費量が多いなどの問題である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、機械的衝撃、振動または圧縮応力以外の応力が存在する場合にも形状および気密性を維持し、成形加工しやすく、燃料電池を動作させる室温から 150℃ 近傍までの温度範囲で水蒸気雰囲気中に曝されても初期の良好な導電性能を維持し、低コストで工業的に実用性があり、軽量のセパレータが使用されている固体高分子電解質型燃料電池を提供する。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、ステンレス鋼、または、アルミニウムとチタンとから選ばれる 1 種以上を 80 重量%以上含む金属、からなる基体の表面に、導電性セラミックスを分散して含む金属皮膜が形成されているセパレータが使用され、該導電性セラミックスの抵抗率が $3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池を提供する。

【0009】 また、本発明は、ステンレス鋼、または、アルミニウムとチタンとから選ばれる 1 種以上を 80 重量%以上含む金属、からなる基体表面に、希土類元素、5 族元素、6 族元素、ジルコニウム、ハフニウム、鉄、コバルト、ニッケルおよびパラジウムから選ばれる 1 種以上の元素のホウ化物、炭化物、窒化物、ケイ化物またはリン化物であり、抵抗率が $3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である化合物を含む皮膜が形成されているセパレータが使用されていることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池を提供する。

【0010】

【発明の実施の形態】 本発明の固体高分子電解質型燃料電池は、典型的には電解質であるイオン交換膜とこの膜の両面に接合された電極とからなる電極-膜接合体と、電極に燃料および酸化剤を供給するための流体通路を形成するセパレータとを交互に配置し、これら全体を締付けて一体化した構成となっている。上記セパレータは複数の単電池を積層する場合の燃料極のガスと空気極のガスの混合を防止するための単電池間の仕切り板として用

いられている。

【0011】上記電極-膜接合体は、金属触媒を活性炭などに担持させた担持触媒と撥水剤等との混合物をカーボンペーパーに塗布または噴霧して形成されたガス拡散電極と、イオン交換膜とをホットプレス法で一体化させる等の方法で得られる。

【0012】本発明の固体高分子電解質型燃料電池において、電解質であるイオン交換膜の材質としては、化学的、電氣的安定性の点からスルホン酸基を有するフルオロカーボンイオン交換樹脂が好ましく用いられる。

【0013】本発明におけるセパレータの基体は、ステンレス鋼、または、アルミニウムとチタンとから選ばれる1種以上を80重量%以上含む金属からなる。ステンレス鋼またはアルミニウムとチタンとから選ばれる1種以上を80重量%以上含む金属は、炭素系材料と比べて優れた靱性を有することから機械的負荷に対する強度を大きくできる。

【0014】また、アルミニウムとチタンから選ばれる1種以上を80重量%以上含む金属は比較的比重が小さいため、該金属をセパレータの基体として用いると、燃料電池全体の軽量化および小型化が図れるので好ましい。さらに、アルミニウムを80重量%以上含む金属は、リサイクルの容易さ、機械加工のしやすさ、低コストという点からも好ましい。アルミニウムとチタンから選ばれる1種以上を80重量%以上含む金属としては、アルミニウム、アルミニウム合金、チタン、チタン合金が優れている。

【0015】基体がアルミニウム合金またはチタン合金からなる場合、該合金としては具体的には以下のものが例示される。すなわち、アルミニウムと、マグネシウム、マンガン、シリコン、銅、ニッケル、リチウム、亜鉛、鉛、ビスマス、チタン、スズから選ばれる少なくとも1種との合金が用いられ、例えばジュラルミン、イットリウム合金、シルミン、ヒドロナリウム、アンチコダールなどが挙げられる。また、チタンと、アルミニウム、鉄、バナジウム、モリブデン、マンガン、ジルコニウム、スズ、シリコン、パラジウム、タンタルから選ばれる少なくとも1種との合金のような耐食合金が挙げられる。

【0016】アルミニウム合金またはチタン合金において、主成分であるアルミニウムもしくはチタンの含有量は80重量%以上であり、特に90~98重量%であるのが好ましい。上記含有量が80重量%未満である場合は基体の比重が大きくなるので好ましくない。

【0017】また、セパレータの基体がステンレス鋼からなる場合、ステンレス鋼としては、特に限定されず、オーステナイト系、フェライト系、マルテンサイト系のいずれも使用できる。耐食性の観点から、特にオーステナイト系ステンレス鋼が好ましく用いられる。

【0018】基体の形状としては平板状のものを使用で

き、また、燃料ガスまたは酸化剤ガスの流路である溝を平板の片側または両側に設けたものを使用できる。

【0019】本発明におけるセパレータとしては、基体表面に抵抗率が $3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である導電性セラミックスを分散して含む金属皮膜（以下この皮膜を皮膜Aと称する）が形成されたものが用いられる。上記抵抗率は、セパレータの基体として用いられるアルミニウムの抵抗率の100倍を超えないことから、燃料電池全体の抵抗率を低く抑え、エネルギーを効率良く取り出すことができる。上記抵抗率は、特に $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であるのが好ましい。また、上記抵抗率は $3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であるのが好ましい。

【0020】導電性セラミックスとしては、燃料電池を動作させる室温から150℃近傍までの温度範囲で水蒸気雰囲気中においても耐食性に優れ、安定した抵抗率を維持できるものが好ましく、金属の窒化物、ホウ化物、炭化物、ケイ化物、リン化物またはこれらの複合化合物が好ましく用いられる。

【0021】導電性セラミックスを構成する上記金属としては、希土類元素、鉄、ニッケル、コバルト、クロム、ニオブ、タンタル、チタン、ジルコニウム、タングステン、モリブデンなどが好ましく用いられる。希土類元素としては、イットリウム、ランタン、セリウム、サマリウムが好ましい。導電性セラミックスとしては、具体的には、炭化チタン、ホウ化チタン、窒化チタン、ケイ化タングステンまたは窒化タンタルが好ましく用いられる。導電性セラミックスは単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0022】皮膜Aにおいて、導電性セラミックスを分散させる金属としては、耐食性に優れるものが好ましく、具体的には白金族元素、金、銀、銅、ニッケル、タングステンから選ばれる1種以上の金属が好ましい。皮膜A中の導電性セラミックスの含有量は1~90重量%が好ましく、特に10~60重量%であるのが好ましい。

【0023】また、本発明におけるセパレータとしては、基体表面に、希土類元素、5族元素（バナジウム、ニオブ、タンタル）、6族元素（クロム、モリブデン、タングステン）、ジルコニウム、ハフニウム、鉄、コバルト、ニッケルおよびパラジウムから選ばれる1種以上の元素のホウ化物、炭化物、窒化物、ケイ化物またはリン化物であり、抵抗率が $3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である化合物を含む皮膜（以下この皮膜を皮膜Bと称する）が形成されたものが用いられる。皮膜Bに含まれる化合物としては、具体的には窒化タンタル、ケイ化モリブデンまたは炭化タンタルなどが好ましい。

【0024】また、皮膜Aまたは皮膜Bの形状を維持し取り扱いを容易にする、基体表面と接合する、導電性セラミックスの導電性を向上する等の目的で、導電性グラファイトペーストなどの有機系の結合剤、または有機系

10

20

30

40

50

と無機系の混合物である銀ペーストや白金ペースト等の結合剤を皮膜Aまたは皮膜Bを調製する際に添加してもよい。上記結合剤の好ましい添加量は皮膜Aまたは皮膜Bの全重量に対し0.5~20重量%である。

【0025】皮膜Aまたは皮膜Bの厚さは0.1 μ m~1.0mm、特に1 μ m~0.1mmであるのが好ましい。上記厚さが0.1 μ mより小さいと、十分な耐食性を有する連続した被覆層を形成するのが困難になる。また、上記厚さが1mmより大きいとセパレータの抵抗率を低く保つことが困難になり、電極-膜接合体とセパレータとの積層体の大きさが大きくなるので好ましくない。

【0026】例えば、皮膜Aとして抵抗率が低い導電性セラミックスであるホウ化チタン、ホウ化ジルコニウムを分散して含む金属皮膜を基体に形成する場合であっても、セパレータの抵抗率を上げないでセパレータの厚さを数mm以内に抑えるためには、前記皮膜の厚さは1mm以下とするのが好ましい。

【0027】セパレータの厚さは、ある程度の強度を要する一方、セパレータの構造と大きさからの制約、取り扱いの容易さ、燃料電池全体としての軽量化、および高エネルギー密度電源として設計する必要性から0.3~1.0mm、特に0.5~3.0mmとするのが好ましい。

【0028】皮膜Aまたは皮膜Bは基体表面の全面または一部を被覆し、好ましくは電極と接する面を被覆する。基体表面の一部を被覆する場合、被覆層は基体平面上に帯状、線状、島状、点状などの形状で被覆される。上記被覆層は規則的に配置してもよく、不規則に配置してもよい。また、基体がリブを有する場合、皮膜Aまたは皮膜Bは少なくともリブの電極に接する面を被覆すればよい。また、皮膜Aまたは皮膜Bの厚さは均一でもよく、不均一でもよい。

【0029】基材表面への、皮膜Aまたは皮膜Bの形成方法は印刷法、ドクターブレード法、スプレー法、溶射法、イオンプレーティング法などの厚膜形成法、CVD法、スパッタ法などのPVD法の薄膜形成法で作製する。また、導電性セラミックスを分散剤とし金属を結合剤としてめっきを行なう分散めっき法によって、導電性セラミックスを分散して含む金属皮膜を形成することもできる。上記分散めっき法は簡便であり、導電性セラミックスと基体との熱膨張係数が大きく異なるため、一般に剥離しやすい膜となる導電性セラミックスを分散して含む金属皮膜と、基体との密着性を強固にできることから、工業的規模での製造にも好ましく使用できる。

【0030】

【作用】導電性セラミックスは、燃料電池の動作温度範囲で水蒸気雰囲気中に曝された場合にも、優れた耐食性を有することから、セパレータが侵食されにくくなり、燃料電池を長期間安定して動作させることができる。

【0031】弾性変形、塑性変形が可能な韌性に優れた、アルミニウムとチタンから選ばれる1種以上を80重量%以上含む金属、またはステンレス鋼を、セパレータの基体とすることにより、該基体は壊れやすい方向からの応力がかかった場合も、弾性変形または塑性変形により応力が緩和されるために機械的衝撃に耐えうる。

【0032】

【実施例】以下に本発明を実施例(例1、例2、例3、例4、例5、例6)および比較例(例7、例8)により説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0033】「例1」固体高分子電解質型燃料電池を構成するセパレータとして、JIS-H4000で規定された合金番号A5052のアルミニウム合金(アルミニウム含有量96重量%)を用いて機械加工により作製した、図1および図2に示した形状のセパレータ(縦150mm×横150mm×厚さ2.2mm)基体の表面に、導電性セラミックスであるケイ化タングステンの粒子(結晶粒子径0.1~5 μ m、抵抗率 $1.25 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$)を分散したニッケルワット浴を用いて、厚さ45 μ mの、ケイ化タングステンを分散して含むニッケルめっき皮膜を形成したものを使用した。前記皮膜中のケイ化タングステンの含有量は60重量%であった。なお、図1および図2においてセパレータ基体1の両面に設けられた溝の幅2は2mm、溝と溝との間隔3は3mm、溝の深さ4は0.8mmである。

【0034】「例2」固体高分子電解質型燃料電池を構成するセパレータとして、JIS-H4000で規定された合金番号A5056のアルミニウム合金(アルミニウム含有量93重量%、縦150mm×横150mm×厚さ2.5mm)基体の両面に、スパッタ法により導電性セラミックスである窒化タンタル(抵抗率 $1.98 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)の厚さ0.3 μ mの皮膜を形成したものを使用した。なお、セパレータの両面に設けられた幾何学形状は例1と同様である。

【0035】「例3」固体高分子型燃料電池を構成するセパレータとして、ステンレス鋼であるSUS308からなる基体の表面に、導電性セラミックスである窒化ニオブの粒子(結晶粒子径0.1~5 μ m、抵抗率 $5.4 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$)を分散したニッケルワット浴を用いて、厚さ15 μ mの、窒化ニオブを分散して含むニッケルめっき皮膜を形成したものを使用した。前記皮膜中の窒化ニオブの含有量は50重量%であった。なお、セパレータの両面に設けられた溝の幾何学形状は例1と同様である。

【0036】「例4」固体高分子型燃料電池を構成するセパレータとして、ステンレス鋼であるSUS316からなる縦150mm×横150mm×厚さ2.5mmの基体の両面に、スパッタ法により導電性セラミックスであるケイ化モリブデン(抵抗率 $2.2 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$)の皮膜を厚さ0.3 μ mとなるように形成した。な

お、セパレータの両面に設けられた溝の幾何学形状は例1と同様である。

【0037】「例5」固体高分子型燃料電池を構成するセパレータとして、ステンレス鋼であるSUS304からなる縦150mm×横150mm×厚さ1.5mmの基体の表面に、イオンプレーティング法により導電性セラミックスである炭化タンタル（抵抗率 $1.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ）の皮膜が厚さ20 μm となるように形成した。なお、セパレータの両面に設けられた溝の幾何学形状は例1と同様である。

【0038】「例6」固体高分子型燃料電池を構成するセパレータとして、チタン合金（チタン含有量90重量%、アルミニウム含有量6重量%、バナジウム含有量4重量%）を用いて作製した基体の表面に、導電性セラミックスである窒化チタンの粒子（結晶粒子径0.1~3 μm 、抵抗率 $4.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ ）を分散したニッケルワット浴を用いて、厚さ10 μm の窒化チタンを分散して含むニッケルめっき皮膜を形成したものを使用した。前記皮膜中の窒化チタンの含有量は55重量%であった。なお、セパレータの両面に設けられた溝の幾何学形状は例1と同様である。

【0039】「例7」固体高分子電解質型燃料電池を構成するセパレータとして、例2と同じアルミニウム合金にて例2と同じ形状のセパレータを機械加工により作製した。

【0040】「例8」固体高分子型燃料電池を構成するセパレータとして例5と同じSUS304にて例5と同じ形状のセパレータを機械加工により作製した。

【0041】【評価結果】膜-電極接合体としてパーフルオロカーボンスルホン酸型陽イオン交換膜（旭硝子社 30 製品名：フレミオン）にガス拡散電極を接合したものを作成した。例1~例8で作製したセパレータ20枚と前*

* 記の膜-電極接合体19枚とを交互に配列して固体高分子電解質型燃料電池を組み立てた。上記燃料電池を150℃にて5000時間動作させ、動作前後のセパレータの抵抗率より、抵抗率の増加率をもとめた。結果を表1に示す。

【0042】

【表1】

例1	5%
例2	10%
例3	4%
例4	12%
例5	9%
例6	8%
例7	150%
例8	120%

【0043】

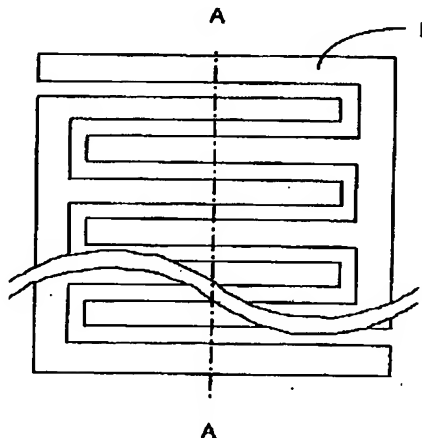
【発明の効果】機械的衝撃、圧縮応力以外の応力が存在する条件下でセパレータを膜-電極接合体とともに積層した場合も、形状安定性に優れ、成形加工が容易な、かつ長期間安定な導電性能を維持でき、低コストで工業的に実用性のあるセパレータが使用されている固体高分子電解質型燃料電池を提供しうる。また、セパレータ基体としてアルミニウムとチタンから選ばれる1種以上を80重量%以上含む金属を用いる場合は、上記燃料電池の軽量化および小型化が図れる。

【図面の簡単な説明】

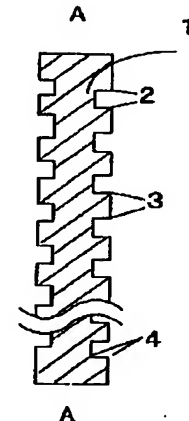
【図1】例1で使用したセパレータの形状を示す平面図。

【図2】図1のA-A断面図。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 勝田 宏美
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内

(72)発明者 国狭 康弘
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内